

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.
Translations

U. S. Serial No. : 09/904514
Requester's Name: Paula Weiss
Phone No. : 308-4396
Fax No. : _____
Office Location: CP3 8 E10
Art Unit/Org. : 1745
Group Director: _____
Is this for Board of Patent Appeals? _____

PTO 2003-3650

S.T.I.C. Translations Branch

Date of Request: 5/21/03
Date Needed By: 6/14/03
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. ☒ Patent Document No. 11-317228
Language Japanese
Country Code JP
Publication Date 11/16/99
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. ☐ Article Author _____
Language _____
Country _____

3. ☐ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference): E-Mail

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: 6.1.03 (STIC Only)
☐ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)
☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY Copy of HMAT E-mail 6.1.03

☐ pv/Search
Processor: KPM
Date assigned: 5/21/03
Date filled: 5/21/03
Equivalent found: NO (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation
Date logged in: 5.17.03
PTO estimated words: _____
Number of pages: 24
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: DW
Assigned: _____ Priority: _____
Returned: _____ Sent: 5.19.03
Returned: 5.30.03

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

_____ (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

_____ (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

_____ (Yes/No)

WEST**Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.**☐ 1. Document ID: JP 11317228 A

L3: Entry 1 of 2

File: JPAB

Nov 16, 1999

PUB-NO: JP411317228A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11317228 A

TITLE: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: November 16, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HIROHATA, TAKESHI

MIYAMOTO, DAIKI

HASEGAWA, SHOJI

TAMURA, SADATAKA

MIKI, RYOTARO

NOSE, HATSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

JIIKON:KK

SHINETSU KASEI KK

OSAKA PREFECTURE

APPL-NO: JP10137698

APPL-DATE: April 30, 1998

INT-CL (IPC): H01 M 4/58; C23 C 16/26; H01 M 4/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance capacity and cycle characteristics by uniformly covering the surface of carbon particles used as the constituting element of a negative electrode with at least one thin layer of carbon having the crystal structure different from the carbon particles constituting the negative electrode.

SOLUTION: In forming an amorphous carbon film on a crystalline carbon particle, graphite particles which are crystalline carbon particles are covered with a resin (phenol resin or the like) capable of being converted into amorphous carbon particles, then the resin is carbonized to obtain hybrid carbon particles. As the covering method, the graphite particles are immersed in a liquid-state resin, the surface of the graphite particles are covered with the resin, then are carbonized. Or, resin powder capable of being converted into an amorphous resin is uniformly mixed with the graphite particles, thermally decomposed by baking, thermally decomposed gas is deposited on the graphite particle surface, and an amorphous carbon film is formed on the surface. Or, hydrocarbon gas such as methane heated to thermal decomposition temperature or higher is passed through the graphite particles, and thermally decomposed carbon is formed on the graphite particles.

COPYRIGHT: (C) 1999, JPO

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw Desc	Image								

KMC

☐ 2. Document ID: JP 11317228 A

L3: Entry 2 of 2

File: DWPI

Nov 16, 1999

DERWENT-ACC-NO: 2000-059513

DERWENT-WEEK: 200009

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Cathode for lithium ion secondary batteries - consists of coating of graphite particle and non- crystalline carbon particle

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

G CON KK

GCONN

OSAKA PREFECTURE

OSAP

SHINETSU KASEI KK

SHINN

PRIORITY-DATA: 1998JP-0137698 (April 30, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 11317228 A

November 16, 1999

005

H01M004/58

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 11317228A

April 30, 1998

1998JP-0137698

INT-CL (IPC): C23 C 16/26; H01 M 4/02; H01 M 4/58

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11317228A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A thin film consisting of hybrid mixture of graphite and non-crystalline carbon particles is formed uniformly on the cathode.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacturing method of cathode.

USE - For lithium ion secondary batteries.

ADVANTAGE - Charging and discharging efficiency is increased.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CATHODE LITHIUM ION SECONDARY BATTERY CONSIST COATING GRAPHITE PARTICLE
NON CRYSTAL CARBON PARTICLE

DERWENT-CLASS: L03 M13 X16

CPI-CODES: L03-E01B3; L03-E01B5; M13-E02;

EPI-CODES: X16-B01F1; X16-E01C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-016315

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-046738

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw	Desc	Image							

KMC

[Generate Collection](#)[Print](#)

Terms	Documents
jp-11317228-\$.did.	2

Display Format: [FULL](#) [Change Format](#)[Previous Page](#)[Next Page](#)

PTO 2003-3650

S.T.I.C. Translations Branch

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-317228

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

C 2 3 C 16/26

C 2 3 C 16/26

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-137698

(22) 出願日

平成10年(1998)4月30日

(71) 出願人 598065931

株式会社 ジーコン

大阪府大阪市淀川区西中島7丁目1-26新
大阪地産ビル605

(71) 出願人 598065942

新越化成株式会社

大阪府大阪市西淀川区佃3丁目20番21号

(71) 出願人 000205627

大阪府

大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号

(72) 発明者 広畑 健

大阪府河内長野市美加の台1-35-3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来技術の問題点を解決乃至大幅に軽減することにより、高容量でサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極材を得る技術を提供することを主な目的とする。

【解決手段】黒鉛粒子上に非晶性炭素薄膜の形成、および/または非晶性炭素粒子上に黒鉛層を少なくとも一層形成させること、および/または黒鉛粒子と非晶性炭素粒子を均一混合することによるハイブリッド炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極の構成要素として用いられる炭素粉末粒子表面にこれと結晶構造の違う炭素の薄膜を均一に、少なくとも一層被覆してなるリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項2】 黒鉛粉末粒子表面を液状樹脂により均一に付着させ、これを焼成することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項3】 黒鉛粉末粒子表面を表面処理することにより液状樹脂の付着性を改善してなる請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項4】 難黒鉛化性樹脂粉末粒子表面に易黒鉛化性樹脂を被覆し、これを黒鉛化温度まで焼成して得られる請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項5】 黒鉛粉末粒子および非晶質炭素粉末粒子を均一に混合してなるリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項6】 黒鉛粉末粒子および難黒鉛化性樹脂粉末粒子を均一に混合し、これを焼成して樹脂分を炭素化してなるリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項7】 黒鉛粉末粒子表面を化学的気相含浸法により表面処理することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

【請求項8】 負極の構成要素として用いられる炭素粉末粒子表面にこれと結晶構造の違う炭素の薄膜を均一に、少なくとも一層被覆してなるリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項9】 黒鉛粉末粒子表面を液状樹脂により均一に付着させ、これを焼成することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項10】 黒鉛粉末粒子表面を表面処理することにより液状樹脂の付着性を改善してなる請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項11】 難黒鉛化性樹脂粉末粒子表面に易黒鉛化性樹脂を被覆し、これを黒鉛化温度まで焼成して得られる請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項12】 黒鉛粉末粒子および非晶質炭素粉末粒子を均一に混合してなるリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項13】 黒鉛粉末粒子および難黒鉛化性樹脂粉末粒子を均一に混合し、これを焼成して樹脂分を炭素化してなるリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【請求項14】 黒鉛粉末粒子表面を化学的気相含浸法により表面処理することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高容量、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】 リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度、貯蔵特性および信頼性に優れた二次電池の一種であり、近年注目されている。しかしながら金属リチウムを二次電池の負極活物質に用いた場合、充電時に負極表面にデントライトと称される針状結晶の金属リチウムが析出し、この針状結晶がセパレータを突き破り正極と負極の間で内部短絡を起こすことがあった。このためリチウムを炭素材料に挿入させた負極材が用いられている。この場合用いる炭素材料として非晶質系のもものと黒鉛のように高度に結晶化したものがある。非晶質系の炭素材料をリチウムイオン二次電池用負極材に用いた場合、容量が大きくなるが、サイクル劣化も大きくなる。これに対して黒鉛を用いると容量は小さくなるが、サイクル特性が安定するため、現在リチウムイオン二次電池用負極材では黒鉛系が主流となりつつある。すなわち黒鉛にリチウムを担持させたリチウムイオン二次電池用負極材は黒鉛層間にリチウムをインターカレートさせた組成としてLiC₆であり、その理論容量は372Ah/kgであり、実際の容量もこの値前後である。一方ポリアセン構造を持つ非晶質炭素材料からのリチウムイオン二次電池用負極材では600~800Ah/kgの高容量になるが、サイクル劣化は著しく、サイクル数が多くなると黒鉛以下の容量になることが知られている。

【0003】 黒鉛化構造を有する炭素粒子表面に非晶質炭素被膜を形成し、これをリチウムイオン二次電池用負極材に用いた公知のものとしては、特開平4-368778およびUSP5344726がある。しかしながらこの方法では黒鉛粒子表面にプロパンガス等の炭化水素ガスを流しながら焼成することにより黒鉛粒子表面に非晶質炭素被膜を形成している。この方法では炭化水素ガスに直接接触する部分には非晶質炭素被膜が形成し易いが、黒鉛粒子は凝集するため黒鉛粒子同士が密着している部分にはCVD法をもってしても非晶質炭素被膜を形成しない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は従来のCVD法では得られなかった炭素粒子表面に均質化してかつ結晶構造の異なる薄膜層を少なくとも一層以上付着させることにより高容量、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極活物質を提供することを主な目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者はリチウムイオン二次電池用負極材として、高容量ではあるがサイク

ル特性の劣る非晶質炭素材料の特徴とサイクル特性に優れているが低容量である黒鉛質炭素材料とをハイブリッド化することによりその目的を達成し得ることを見出した。

【0006】従来のCVD法では黒鉛粒子表面に有機ガスを流し、このガスの熱分解によって黒鉛粒子表面に非晶質炭素被膜を形成するのであるが、黒鉛粉末粒子塊の表面層と内部層では非晶質炭素被膜の形成の程度が異なる。すなわち、表面層は非晶質炭素被膜が厚く、内部層、とりわけ中心部ではほとんどの場合非晶質炭素被膜の被覆層が形成しない。

【0007】本発明者は炭素粉末粒子中に樹脂、ヒッチなどの有機系の粉末粒子を均一に混合したものを非酸化雰囲気下で焼成することにより熱分解ガスにより炭素粉末粒子表面に新たな炭素被膜の形成が可能なることを見出した。あるいは炭素粉末粒子を液状樹脂中に浸すことにより炭素粉末粒子表面を樹脂コートし、これを焼成することにより炭素被膜を形成させた。この場合、黒鉛粒子表面に非晶質炭素被膜を形成するばかりでなく、非晶質炭素粒子表面に黒鉛被膜層の形成も可能である。

【0008】即ち、本発明は、下記のリチウムイオン二次電池用負極材料を提供するものである；1. 負極の構成要素として用いられる炭素粉末粒子表面にこれと結晶構造の違う炭素の薄膜を均一に、少なくとも一層被覆してなるリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

【0009】2 黒鉛粉末粒子表面を液状樹脂により均一に付着させ、これを焼成することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる上記項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

【0010】3. 黒鉛粉末粒子表面を表面処理することにより液状樹脂の付着性を改善してなる上記項2に記載のリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

【0011】4. 難黒鉛化性樹脂粉末粒子表面に易黒鉛化性樹脂を被覆し、これを黒鉛化温度まで焼成して得られる上記項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

【0012】5. 黒鉛粉末粒子および非晶質炭素粉末粒子を均一に混合してなるリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

【0013】6. 黒鉛粉末粒子および難黒鉛化性樹脂粉末粒子を均一に混合し、これを焼成して樹脂分を炭素化してなるリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

【0014】7. 黒鉛粉末粒子表面を化学的気相含浸法により表面処理することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に用いる結晶性炭素粒子は黒鉛に相当し、特に限定するわけでは無いが、平均粒径5～50 μm 、より望ましくは10～30 μm 程度であり、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛等、黒鉛の種類は限定しないが、結晶構造が発達したものが望ましい。

【0016】本発明に用いる非晶性炭素粒子とは2500℃以上の温度で黒鉛化処理して、X線回折、ラマン分光分析等の測定をしたときに難黒鉛性を示す炭素粒子をいう。例えば、ここに掲げるものに限定するわけではないが、合成樹脂類（フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリパラフェニレン樹脂、コブナ樹脂、あるいはこれらの共重合樹脂）、天然物類（松ヤニ、各種木材、石炭、石油からの重質油など）等、炭素化したときに残炭率の高いものが望ましい。

【0017】次にこれら炭素粒子に結晶構造の違う炭素被膜を形成する方法として、結晶性炭素粒子上に非晶性炭素被膜を形成させる場合と非晶性炭素粒子上に結晶性炭素被膜を形成させる場合がある。結晶性炭素粒子上に非晶性炭素被膜を形成させる場合としては、黒鉛粒子に上記した非晶性炭素になり得る樹脂類を被覆させて炭素化することによりハイブリッド炭素粒子を得る。被覆する方法としては、液状樹脂類に黒鉛粒子を浸し、黒鉛粒子表面に樹脂類を被覆させた後炭素化する方法がある。この場合、被覆厚みは樹脂濃度に依存する。また黒鉛粒子と上記した非晶性炭素になり得る樹脂類粉末を均一に混合し、特に限定するわけではないが、400～1000℃、より望ましくは500～800℃に熱分解焼成して、熱分解ガスの蒸着により黒鉛粒子表面に非晶性炭素被膜を形成したものがある。この場合では非晶性炭素被膜を形成した黒鉛粒子と非晶性炭素が混在する。その他、熱分解して炭素を生成するようなガス、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、アセチレン等の炭化水素ガスを熱分解温度以上に加熱した黒鉛粉末上に流し、熱分解炭素を黒鉛粒子表面に形成させる方法もある。このような手法を化学的蒸着法（CVD）というが、さらに黒鉛粉末塊内部まで均一に処理できる化学的気相含浸法（CVI）によりハイブリッド炭素粒子を得る方法も取ることができる。

【0018】非晶性炭素粒子上に結晶性炭素被膜を形成させる場合としては、上記した非晶性炭素になり得る樹脂類粉末に易黒鉛化樹脂で被覆し、これを黒鉛化温度まで焼成すれば良い。

【0019】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところを一層明らかにする。

【0020】実施例1

平均粒径15 μm の黒鉛粒子（結晶層間距離：0.6710nm、結晶子の大きさ：100nm以下）をアンモニアを触媒にして合成したレゾールタイプのフェノール樹脂溶液（樹脂固形分25wt%、メタノール75wt

5

%溶液)に浸し、軽く真空脱泡してから口過して過剰のフェノール樹脂溶液を取り除いた。次いで24時間室温にて放置して風乾した後40℃の熱風循環式恒温乾燥機内で24時間予備硬化した。さらに150℃まで100時間かけて温度を上昇させて硬化した。

【0021】このようにフェノール樹脂で被覆した黒鉛粒子をアルゴンガス雰囲気下で、室温から700℃まで8時間かけて焼成してハイブリッド化した炭素粒子粉末を得た。これをリチウム電池負極材用充放電測定装置(株)ナガノ製BTS-2004型。)を用い、電解液はエチレンカーボネート系で充放電密度0.1mA/cm²の条件下で充放電特性を調べた。

【0022】実施例2
樹脂固形分50wt%(メタノール50wt%)を使う以外は実施例1と同様に行った。

【0023】実施例3
実施例1で用いたものと同様の黒鉛粉末を400℃の空気雰囲気下で24時間酸化処理する以外は実施例1と同様にして行った。

【0024】実施例4
硬化済みフェノール樹脂粉末をアルゴンガス雰囲気下で、室温から700℃まで8時間かけて焼成した非晶性炭素粉末50wt%と実施例2と同様の黒鉛粉末50wt%を均一に混合して実施例1と同様に充放電を調べた。

【0025】実施例5
実施例4における非晶性炭素粉末を25wt%、黒鉛粉末75wt%とする以外は実施例4と同様にして行った。

【0026】実施例6
実施例4における非晶性炭素粉末を75wt%、黒鉛粉末25wt%とする以外は実施例4と同様にして行った。

【0027】実施例7
硬化済みフェノール樹脂粉末50wt%および実施例2の黒鉛粉末50wt%を均一に混合し、アルゴンガス雰囲気下で、室温から700℃まで8時間かけて焼成して実施例1と同様に充放電を測定した。

【0028】実施例8
硬化済みフェノール樹脂粉末75wt%および実施例2の黒鉛粉末25wt%とする以外は実施例7と同様にして行った。

【0029】実施例9

6

硬化済みフェノール樹脂粉末25wt%および実施例2の黒鉛粉末75wt%とする以外は実施例7と同様にして行った。

【0030】実施例10
実施例2と同様の黒鉛粉末にプロパンガス50vol%およびアルゴンガス50vol%になるように混合ガスを流し、パルスCVI装置(フルテック(株)製FT-CVI 1200型)を用いて800℃の温度で1000パルスになるまでパルス処理を行ってハイブリッド化した炭素粉末を得て実施例1と同様に充放電を測定した。

【0031】実施例11
3、5ジメチルフェノール1モルに対し、ホルマリン1.5モルおよびアンモニア0.002wt%から合成したレゾールタイプの3、5ジメチルフェノール樹脂のメタノール溶液(樹脂固形分25wt%、メタノール75wt%)中に200メッシュパス硬化済みフェノール樹脂粉末を入れ、よくかき混ぜた後、軽く真空脱泡して硬化済みフェノール樹脂粉末表面上に3、5ジメチルフェノール樹脂を被覆した。次にこれを口過し、過剰の3、5ジメチルフェノール樹脂溶液を取り除いた後3、5ジメチルフェノール樹脂を被覆した硬化済みフェノール樹脂粉末を室温にて24時間風乾した。さらに40℃の熱風循環式恒温乾燥機内で24時間予備硬化した後150℃まで10時間かけて温度を上昇させて硬化済みフェノール樹脂粉末表面の3、5ジメチルフェノール樹脂硬化させた。これをアルゴンガス雰囲気下で12時間かけて1200℃まで温度を上昇させて炭素化した。さらに超高温炉にてアルゴンガス雰囲気下で室温から2500℃まで10時間で上昇させ、この温度で1時間保持した。このような黒鉛化処理を行って難黒鉛化炭素粉末表面に易黒鉛化炭素被膜を形成させたハイブリッド化した炭素粉末を得て実施例1と同様に充放電を測定した。

【0032】比較例1
実施例1で用いたと同様の黒鉛粉末を何も処理せずに実施例1と同様に充放電を測定した。

【0033】比較例2
硬化済みフェノール樹脂粉末をアルゴンガス雰囲気下で、室温から700℃まで8時間かけて焼成した非晶性炭素粉末を実施例1と同様に充放電を測定した。

【0034】

【表1】

	充電容量 (mAh/g)		放電容量 (mAh/g)		可逆効率 (%)	
	サイクル		サイクル		サイクル	
	1	5	1	5	1	5
実施例 1	440	379	369	365	83.9	96.3
実施例 2	445	380	375	375	84.3	98.7
実施例 3	650	430	420	413	64.6	96.0
実施例 4	765	500	430	426	56.2	85.2
実施例 5	653	435	428	426	65.5	97.9
実施例 6	951	653	513	462	53.9	70.7
実施例 7	852	523	496	482	58.2	92.2
実施例 8	973	627	521	479	53.5	76.4
実施例 9	892	480	429	424	48.1	88.3
実施例 10	524	518	489	486	93.3	93.8
実施例 11	449	440	435	436	96.9	99.1
比較例 1	425	361	360	348	84.7	96.4
比較例 2	717	250	294	246	41.0	98.4

【0035】

【発明の効果】本発明によるリチウムイオン二次電池用負極材は、サイクル特性に優れているが、放電容量に劣る黒鉛粒子および放電容量は大きいサイクル特性に劣る非晶製炭素粒子の欠点を補完するものである。

【0036】本発明による結晶性炭素と非晶性炭素のハイブリッド炭素材料は、黒鉛粒子上に非晶性炭素薄膜の形成、および／または非晶性炭素粒子上に黒鉛層を少な*

20*くとも一層形成させること、および／または黒鉛粒子と非晶性炭素粒子を均一混合する3法から成る。これら3法の何れも、結晶性炭素である黒鉛粒子のみからなるリチウムイオン二次電池用負極材よりも放電容量を大きくすることが可能となった。同時にポリアセンのような非晶質系炭素のみからなるリチウムイオン二次電池用負極材よりもサイクル特性に優れ、充放電効率を高めることが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 宮本大樹
奈良県奈良市西千代ヶ丘1丁目23-17
(72)発明者 長谷川省治
大阪府枚方市香里ヶ丘12丁目28-37

(72)発明者 田村貞隆
大阪府豊中市南桜塚3-6-13-305
(72)発明者 三木亮太郎
大阪府大阪市住之江区平林北2丁目8-59
(72)発明者 野瀬初穂
大阪府大阪市住吉区杉本2丁目9-27

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-317228
(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl. H01M 4/58
C23C 16/26
H01M 4/02

(21)Application number : 10-137698

(71)Applicant : JIIKON:KK
SHINETSU KASEI KK
OSAKA PREFECTURE

(22)Date of filing : 30.04.1998

(72)Inventor : HIROHATA TAKESHI
MIYAMOTO DAIKI
HASEGAWA SHOJI
TAMURA SADATAKA
MIKI RYOTARO
NOSE HATSUO

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance capacity and cycle characteristics by uniformly covering the surface of carbon particles used as the constituting element of a negative electrode with at least one thin layer of carbon having the crystal structure different from the carbon particles constituting the negative electrode.

SOLUTION: In forming an amorphous carbon film on a crystalline carbon particle, graphite particles which are crystalline carbon particles are covered with a resin (phenol resin or the like) capable of being converted into amorphous carbon particles, then the resin is carbonized to obtain hybrid carbon particles. As the covering method, the graphite particles are immersed in a liquid-state resin, the surface of the graphite particles are covered with the resin, then are carbonized. Or, resin powder capable of being converted into an amorphous resin is uniformly mixed with the graphite particles, thermally decomposed by baking, thermally decomposed gas is deposited on the graphite particle surface, and an amorphous carbon film is formed on the surface. Or, hydrocarbon gas such as methane heated to thermal decomposition temperature or higher is passed through the graphite particles, and thermally decomposed carbon is formed on the graphite particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19)[ISSUING COUNTRY] Japan Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12)[GAZETTE CATEGORY] Laid-open Kokai Patent (A)
(11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 3 1 7 2 2 8	(11)[KOKAI NUMBER] Unexamined Japanese Patent (1999-317228) Heisei 11-317228
(43) 【公開日】 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 1 月 1 6 日	(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] (1999.11.16)
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極 材およびその製造方法	(54)[TITLE of the Invention] A negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries and its manufacturing method
(51) 【国際特許分類第 6 版】 H01M 4/58 C23C 16/26 H01M 4/02	(51)[IPC Int. Cl. 6] H01M 4/58 C23C 16/26 H01M 4/02
【 F I 】 H01M 4/58 C23C 16/26 H01M 4/02 D	[FI] H01M 4/58 C23C 16/26 H01M 4/02 D
【審査請求】 未請求	[REQUEST FOR EXAMINATION] No
【請求項の数】 1 4	[NUMBER OF CLAIMS] 14

【出願形態】 F D

[FORM of APPLICATION] Electronic

【全頁数】 5

[NUMBER OF PAGES] 5

(21) 【出願番号】

特願平 1 0 - 1 3 7 6 9 8

(21)[APPLICATION NUMBER]

Japanese Patent Application (1998-137698)

Heisei 10-137698

(22) 【出願日】

平成 1 0 年 (1 9 9 8) 4 月 3
0 日

(22)[DATE OF FILING]

(1998.4.30)

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

5 9 8 0 6 5 9 3 1

[ID CODE]

598065931

【氏名又は名称】

株式会社 ジーコン

[NAME OR APPELLATION]

Jiikon, K.K.

【住所又は居所】

大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁
目 1 - 2 6 新大阪地産ビル 6 0
5

[ADDRESS or DOMICILE]

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

5 9 8 0 6 5 9 4 2

[ID CODE]

598065942

【氏名又は名称】

新越化成株式会社

[NAME OR APPELLATION]

Shinetsu Kasei, K.K.

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

大阪府大阪市西淀川区佃3丁目
20番21号

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000205627

000205627

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

大阪府

Osaka Prefecture

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

大阪府大阪市中央区大手前2丁
目1番22号

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

広畑 健

Takeshi Hirohata

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

大阪府河内長野市美加の台1-
35-3

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

宮本大樹

Daiki Miyamoto

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

奈良県奈良市西千代ヶ丘1丁目
23-17

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

長谷川省治

[NAME OR APPELLATION]

Shoji Hasegawa

【住所又は居所】

大阪府枚方市香里ヶ丘12丁目
28-37

[ADDRESS or DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

田村貞隆

[NAME OR APPELLATION]

Sadataka Tamura

【住所又は居所】

大阪府豊中市南桜塚3-6-1
3-305

[ADDRESS or DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

三木亮太郎

[NAME OR APPELLATION]

Ryotaro Miki

【住所又は居所】

大阪府大阪市住之江区平林北2
丁目8-59

[ADDRESS or DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

野瀬初穂

[NAME OR APPELLATION]

Hatsuo Nose

【住所又は居所】

大阪府大阪市住吉区杉本2丁目
9-27

[ADDRESS or DOMICILE]**(57) 【要約】****(57)[ABSTRACT of the Disclosure]****【課題】**

従来技術の問題点を解決乃至大幅に軽減することにより、高容量でサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極材を得る技術を提供することを主な目的とする。

[SUBJECT of the Invention]

By solving or reducing greatly the problems of the prior art, the main objective is to provide a technique of obtaining a negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries with high capacitance|volume and excellent cycle property.

【解決手段】

黒鉛粒子上に非晶性炭素薄膜の形成、および／または非晶性炭素粒子上に黒鉛層を少なくとも一層形成させること、および／または黒鉛粒子と非晶性炭素粒子を均一混合することによるハイブリッド炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

[PROBLEM to be solved]

The negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries using the hybrid carbon material by carrying out formation of a non-crystalline carbon thin film on a graphite grain, and carrying out a graphite layer at least 1 layer formation on a non-crystalline carbon particle, and/or carrying out uniform mixing of a graphite grain and the non-crystalline carbon particle, and its manufacturing method.

【特許請求の範囲】**[CLAIMS]****【請求項1】**

負極の構成要素として用いられる炭素粉末粒子表面にこれと結晶構造の違う炭素の薄膜を均一に、少なくとも一層被覆してな

[CLAIM 1]

A negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which coats uniformly at least one layer of the thin film of the carbon with which this and crystal structure are different on

るリチウムイオン二次電池用負極材。

the carbon powder grain surface used as a constituent element of a negative electrode.

【請求項 2】

黒鉛粉末粒子表面を液状樹脂により均一に付着させ、これを焼成することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

[CLAIM 2]

A graphite-powder grain surface is made to adhere uniformly with a liquid resin.

A negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of Claim 1 which forms an amorphous charcoal raw thin film by bake-processing this.

【請求項 3】

黒鉛粉末粒子表面を表面処理することにより液状樹脂の付着性を改善してなる請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

[CLAIM 3]

A negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of Claim 2 which improves the sticking property of a liquid resin by surface-treating the graphite-powder grain surface.

【請求項 4】

難黒鉛化性樹脂粉末粒子表面に易黒鉛化性樹脂を被覆し、これを黒鉛化温度まで焼成して得られる請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

[CLAIM 4]

A negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of Claim 1 obtained by bake-processing this to graphitized temperature and coating an easily graphitized property resin on the difficult graphitized property resin powder grain surface.

【請求項 5】

黒鉛粉末粒子および非晶質炭素粉末粒子を均一に混合してなるリチウムイオン二次電池用負極材。

[CLAIM 5]

A negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which mixes uniformly a graphite-powder grain and an amorphous-carbon powder grain.

【請求項 6】

黒鉛粉末粒子および難黒鉛化性樹脂粉末粒子を均一に混合し、これを焼成して樹脂分を炭素化

[CLAIM 6]

A negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which uniformly mixes a graphite-powder grain and a difficult graphitized

してなるリチウムイオン二次電池用負極材。

property resin powder grain and
Bake-processes this and carbonizes a resin part.

【請求項 7】

黒鉛粉末粒子表面を化学的気相含浸法により表面処理することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

[CLAIM 7]

A negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of Claim 1 which forms an amorphous charcoal raw thin film by surface-treating a graphite-powder grain surface by a chemical gaseous-phase impregnating method.

【請求項 8】

負極の構成要素として用いられる炭素粉末粒子表面にこれと結晶構造の違う炭素の薄膜を均一に、少なくとも一層被覆してなるリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

[CLAIM 8]

A manufacturing method of a negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which coats uniformly further at least one layer of a thin film of carbon with which this and crystal structure are different on the carbon powder grain surface used as a constituent element of a negative electrode.

【請求項 9】

黒鉛粉末粒子表面を液状樹脂により均一に付着させ、これを焼成することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

[CLAIM 9]

A graphite-powder grain surface is made to adhere uniformly with a liquid resin.
A manufacturing method of a negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of Claim 1 which forms an amorphous charcoal raw thin film by bake-processing this.

【請求項 10】

黒鉛粉末粒子表面を表面処理することにより液状樹脂の付着性を改善してなる請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

[CLAIM 10]

A manufacturing method of a negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of Claim 2 which improves the sticking property of a liquid resin by surface-treating the graphite-powder grain

surface.

【請求項 1 1】

難黒鉛化性樹脂粉末粒子表面に易黒鉛化性樹脂を被覆し、これを黒鉛化温度まで焼成して得られる請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

[CLAIM 11]

A manufacturing method of a negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of Claim 1 obtained by coating an easily graphitized property resin on a difficult graphitized property resin powder grain surface and bake-processing this to graphitized temperature.

【請求項 1 2】

黒鉛粉末粒子および非晶質炭素粉末粒子を均一に混合してなるリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

[CLAIM 12]

A manufacturing method of the negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which mixes uniformly a graphite-powder grain and an amorphous-carbon powder grain.

【請求項 1 3】

黒鉛粉末粒子および難黒鉛化性樹脂粉末粒子を均一に混合し、これを焼成して樹脂分を炭素化してなるリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

[CLAIM 13]

A manufacturing method of a negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which uniformly mixes a graphite-powder grain and a difficult graphitized property resin powder grain bake-processes this and carbonizes a resin part.

【請求項 1 4】

黒鉛粉末粒子表面を化学的気相含浸法により表面処理することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

[CLAIM 14]

A manufacturing method of a negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of Claim 1 which forms an amorphous charcoal raw thin film by surface-treating the graphite-powder grain surface by the chemical gaseous-phase impregnating method.

【発明の詳細な説明】**[DETAILED DESCRIPTION of the**

INVENTION]**【0001】****[0001]****【産業上の利用分野】**

本発明は高容量、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法に関するものである。

[INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to high capacitance|volume, the negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which was excellent in the cycle property, and its manufacturing method.

【0002】**[0002]****【従来技術】**

リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度、貯蔵特性および信頼性に優れた二次電池の一種であり、近年注目されている。しかしながら金属リチウムを二次電池の負極活物質に用いた場合、充電時に負極表面にデントライトと称される針状結晶の金属リチウムが析出し、この針状結晶がセパレーターを突き破り正極と負極の間に内部短絡を起こすことがあった。このためリチウムを炭素材料に挿入させた負極材が用いられている。この場合用いる炭素材料として非晶質系のもものと黒鉛のように高度に結晶化したものがある。非晶質系の炭素材料をリチウムイオン二次電池用負極材に用いた場

[PRIOR ART]

A rechargeable lithium-ion battery is 1 type of the secondary cell which was excellent in a high-energy density, a storage property, and reliability.

It is observed in recent years.

However, when metal lithium is used for the negative-electrode active material of a secondary cell, the metal lithium of a needle crystal called a dent-torque write on the negative-electrode surface at the time of charging precipitates, this needle crystal might break through the separator and the internal short circuit might be caused between the positive electrode and the negative electrode.

For this reason, the negative-electrode material which inserted lithium in the carbon material is used.

As a carbon material used in this case, like an amorphous thing and graphite, there are some

合、容量が大きくなるが、サイクル劣化も大きくなる。これに対して黒鉛を用いると容量は小さくなるが、サイクル特性が安定するため、現在リチウムイオン二次電池用負極材では黒鉛系が主流となりつつある。すなわち黒鉛にリチウムを担持させたリチウムイオン二次電池用負極材は黒鉛層間にリチウムをインターカレートさせた組成として LiC_6 であり、その理論容量は 372Ah/kg であり、実際の容量もこの値前後である。一方ポリアセン構造を持つ非晶質炭素材料からのリチウムイオン二次電池用負極材では $600\sim 800\text{Ah/kg}$ の高容量になるが、サイクル劣化は著しく、サイクル数が多くなると黒鉛以下の容量になることが知られている。

【0003】

黒鉛化構造を有する炭素粒子表面に非晶質炭素被膜を形成し、これをリチウムイオン二次電池用負極材に用いた公知のものとしては、特開平4-36877

which were crystallized highly.

When the amorphous carbon material is used for the negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries, capacity becomes bigger.

However, cycle deterioration also becomes bigger.

On the other hand, if graphite is used, a capacity will become smaller.

However, since a cycle property is stabilized, in the negative-electrode material for the present rechargeable lithium-ion batteries, a graphite type is becoming in use.

That is, the negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which made graphite carry lithium is LiC_6 as a composition whose graphite intercalation was made to intercalate lithium.

The theoretical capacity is 372Ah/kg .

An actual capacity is also before and after this value.

In the negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries from the amorphous carbon material which has polyacene structure on the other hand, it becomes $600\text{ to }800\text{-Ah/kg}$ high capacitance|volume.

However, it is known that cycle deterioration will become a capacity below graphite remarkably if the number of cycles increases.

[0003]

An amorphous-carbon coating film is formed in the carbon-particle surface which has graphitized structure, unexamined-Japanese-Patent No. 4-368778 and USP5344726 are one of those well-known

8およびUSP5344726がある。しかしながらこの方法では黒鉛粒子表面にプロパンガス等の炭化水素ガスを流しながら焼成することにより黒鉛粒子表面に非晶質炭素被膜を形成している。この方法では炭化水素ガスに直接接触する部分には非晶質炭素被膜が形成し易いが、黒鉛粒子は凝集するため黒鉛粒子同士が密着している部分にはCVD法をもってしても非晶質炭素被膜を形成しない。

which used this for the negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries.

However, by this method, the amorphous-carbon coating film is formed in the graphite grain surface by bake-processing passing hydrocarbon gas, such as propane gas, on the graphite grain surface.

By this method, it is easy to form an amorphous-carbon coating film in the part which contacts directly in hydrocarbon gas.

However, since a graphite grain is aggregated, even if it uses it as the part which graphite grains contact with a CVD method, it does not form an amorphous-carbon coating film.

【0004】

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は従来のCVD法では得られなかった炭素粒子表面に均質化してかつ結晶構造の異なる薄膜層を少なくとも一層以上付着させることにより高容量、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極活物質を提供することを主な目的とする。

[PROBLEM to be solved by the Invention]

Therefore, this invention, by the conventional CVD method, by carrying out adhesion of at least one thin-film layer from which it homogenises on the carbon-particle surface which was not obtained, and crystal structure differs, the main objective is to provide a negative-electrode active material for rechargeable lithium-ion batteries which are excellent in high capacitance|volume and cycle property.

【0005】

[0005]

【課題を解決するための手段】
 本発明者はリチウムイオン二次電池用負極材として、高容量で

[MEANS to solve the Problem]

This inventor

As the negative-electrode material for

はあるがサイクル特性の劣る非晶質炭素材料の特徴とサイクル特性に優れているが低容量である黒鉛質炭素材料とをハイブリッド化することによりその目的を達成し得ることを見出した。 rechargeable lithium-ion batteries, by hybridizing the characteristics of the amorphous carbon material in which a cycle property is inferior although it is high capacitance|volume, and graphite carbon material which is low capacity although it is excellent in cycle property.

【0006】

従来のCVD法では黒鉛粒子表面に有機ガスを流し、このガスの熱分解によって黒鉛粒子表面に非晶質炭素被膜を形成するのであるが、黒鉛粉末粒子塊の表面層と内部層では非晶質炭素被膜の形成の程度が異なる。すなわち、表面層は非晶質炭素被膜が厚く、内部層、とりわけ中心部ではほとんどの場合非晶質炭素被膜の被覆層が形成しない。

[0006]

In the conventional CVD method, organic gas is passed on the graphite grain surface, an amorphous-carbon coating film is formed in the graphite grain surface by thermal decomposition of this gas.

However, in a graphite-powder grain lump's surface layer and internal layer, the grades of formation of an amorphous-carbon coating film differ.

Namely, the amorphous-carbon coating film of a surface layer is thick, and, in almost all cases, the coating layer of an amorphous-carbon coating film does not form it by the internal layer and division central part.

【0007】

本発明者は炭素粉末粒子中に樹脂、ヒ° ッチなどの有機系の粉末粒子を均一に混合したものを非酸化雰囲気下で焼成することにより熱分解ガスにより炭素粉末粒子表面に新たな炭素被膜の形成が可能であることを見出した。あるいは炭素粉末粒子を液状樹脂中に浸すことにより炭素粉末粒子表面を樹脂コートし、これを焼成することにより炭素被膜

[0007]

This inventor discovered that formation of a new carbon coating film was made on the carbon powder grain surface by thermal decomposition gas by bake-processing what mixed the powder grain of organic types, such as a resin and a pitch, uniformly in the carbon powder grain by the non-oxidizing atmosphere.

Or the resin coat of the carbon powder grain surface is carried out by dipping a carbon powder grain into a liquid resin, and the carbon coating film was formed by bake-processing

を形成させた。この場合、黒鉛粒子表面に非晶質炭素被膜を形成するばかりでなく、非晶質炭素粒子表面に黒鉛被膜層の形成も可能である。

this.

In this case, it not only forms an amorphous-carbon coating film in the graphite grain surface, but it becomes as follows.

Formation of a graphite coating-film layer is also made on the amorphous carbon-particle surface.

【0008】

即ち、本発明は、下記のリチウムイオン二次電池用負極材料を提供するものである； 1. 負極の構成要素として用いられる炭素粉末粒子表面にこれと結晶構造の違う炭素の薄膜を均一に、少なくとも一層被覆してなるリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

[0008]

That is, this invention provides the following negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries.;

1. Negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which coats uniformly further thin film of carbon with which this and crystal structure are different on the carbon powder grain surface used as constituent element of negative electrode even if few|small, and its manufacturing method.

【0009】

2 黒鉛粉末粒子表面を液状樹脂により均一に付着させ、これを焼成することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる上記項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

[0009]

2 Making the graphite-powder grain surface adhere uniformly with a liquid resin. The negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of said claim|item 1 which forms an amorphous charcoal raw thin film by bake-processing this, and its manufacturing method.

【0010】

3. 黒鉛粉末粒子表面を表面処理することにより液状樹脂の付着性を改善してなる上記項2に記載のリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

[0010]

3. Negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of said claim|item 2 which improves sticking property of liquid resin by surface-treating the graphite-powder grain surface, and its manufacturing method.

【0011】

4. 難黒鉛化性樹脂粉末粒子表面に易黒鉛化性樹脂を被覆し、これを黒鉛化温度まで焼成して得られる上記項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

[0011]

4. Coating easily graphitized property resin on difficulty graphitized property resin powder grain surface, the negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of said claim|item 1 obtained by bake-processing this to graphitized temperature, and its manufacturing method.

【0012】

5. 黒鉛粉末粒子および非晶質炭素粉末粒子を均一に混合してなるリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

[0012]

5. Negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which mixes uniformly graphite-powder grain and amorphous-carbon powder grain, and its manufacturing method.

【0013】

6. 黒鉛粉末粒子および難黒鉛化性樹脂粉末粒子を均一に混合し、これを焼成して樹脂分を炭素化してなるリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

[0013]

6. Mixing uniformly graphite-powder grain and difficulty graphitized property resin powder grain, the negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which bake-processes this and carbonizes a resin part, and its manufacturing method.

【0014】

7. 黒鉛粉末粒子表面を化学的気相含浸法により表面処理することにより非晶質炭素薄膜を形成してなる請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材およびその製造方法。

[0014]

7. Negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries of Claim 1 which forms amorphous charcoal raw thin film by surface-treating the graphite-powder grain surface by chemical gaseous-phase impregnating method, and its manufacturing method.

【0015】**[0015]****【発明の実施の形態】****[EMBODIMENT of the Invention]**



本発明に用いる結晶性炭素粒子は黒鉛に相当し、特に限定するわけでは無いが、平均粒径5～50 μ m、より望ましくは10～30 μ m程度であり、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛等、黒鉛の種類は限定しないが、結晶構造が発達したものが望ましい。

The crystalline carbon particle used for this invention corresponds to graphite, and there is no reason for limiting in particular.

However, mean particle diameter of 5 to 50 micrometers, more desirably, about 10 to 30 micrometers.

The kind of graphite, such as natural graphite, artificial graphite, and a kish graphite, is not limited.

However, that from which crystal structure developed is desirable.

【0016】

本発明に用いる非晶性炭素粒子とは2500℃以上の温度で黒鉛化処理して、X線回折、ラマン分光分析等の測定をしたときに難黒鉛性を示す炭素粒子をいう。例えば、ここに掲げるものに限定するわけではないが、合成樹脂類（フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリパラフェニレン樹脂、コブナ樹脂、あるいはこれらの共重合樹脂）、天然物類（松ヤニ、各種木材、石炭、石油からの重質油など）等、炭素化したときに残炭率の高いものが望ましい。

[0016]

With the non-crystalline carbon particle used for this invention, graphitized treatment is carried out at the temperature more than 2500 degrees-Celsius, when measuring X-ray diffraction, a Raman spectroscopic analysis, etc., the carbon particle which shows difficulty graphite property is said.

For example, it does not necessarily limit to what is hung up here.

However, synthetic resins (phenol resin, furanformaldehyde resin, polyimide resin, polyparaphenylene resin, copna resin

Or these copolymers)

The natural products (the rosin, various timbers, coal, heavy oil from petroleum, etc.) of the high thing of an actual carbon ratio are desirable when it carbonizes.

【0017】

次にこれら炭素粒子に結晶構造の違う炭素被膜を形成する方法として、結晶性炭素粒子上に非晶性炭素被膜を形成させる場合

[0017]

Next, as a method of forming in these carbon particles the carbon coating film from which crystal structure is different, a crystalline carbon coating film may be formed on the case where a

と非晶性炭素粒子上に結晶性炭素被膜を形成させる場合がある。結晶性炭素粒子上に非晶性炭素被膜を形成させる場合としては、黒鉛粒子上に上記した非晶性炭素になり得る樹脂類を被覆させて炭素化することによりハイブリッド炭素粒子を得る。被覆する方法としては、液状樹脂類に黒鉛粒子を浸し、黒鉛粒子表面に樹脂類を被覆させた後炭素化する方法がある。この場合、被覆厚みは樹脂濃度に依存する。また黒鉛粒子と上記した非晶性炭素になり得る樹脂類粉末を均一に混合し、特に限定するわけではないが、400～1000℃、より望ましくは500～800℃に熱分解焼成して、熱分解ガスの蒸着により黒鉛粒子表面に非晶性炭素被膜を形成したものがある。この場合では非晶性炭素被膜を形成した黒鉛粒子と非晶性炭素が混在する。この他、熱分解して炭素を生成するようなガス、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、アセチレン等の炭化水素ガスを熱分解温度以上に加熱した黒鉛粉末上に流し、熱分解炭素を黒鉛粒子表面に形成させる方法もある。このような手法を化学的蒸着法（CVD）というが、さらに黒鉛粉末塊内部まで均一に処理できる化学的気相含浸法（CVI）によりハイブ

non-crystalline carbon coating film is formed on a crystalline carbon particle, and a non-crystalline carbon particle.

As when forming a non-crystalline carbon coating film on a crystalline carbon particle, a hybrid carbon particle is obtained by making a graphite grain coat the resins which can become said non-crystalline carbon, and carbonizing.

As a method of coating, a graphite grain is dipped in liquid resins, and the method of back-carbonizing of coating resins is shown in the graphite grain surface.

In this case, it depends for coated thickness on resin concentration.

Moreover, the resin powder which can become a graphite grain and said non-crystalline carbon is mixed uniformly, it does not necessarily limit in particular.

However, 400-1000 degrees-Celsius, thermal decomposition baking processing is carried out more desirably at 500-800 degrees-Celsius, there are some which formed the non-crystalline carbon coating film in the graphite grain surface by vapor deposition of thermal decomposition gas.

In this case, the graphite grain and the non-crystalline carbon in which the non-crystalline carbon coating film was formed are intermingled.

In addition, hydrocarbon gas, such as gas which thermally decomposes and generates a carbon, for example, methane, an ethane, a propane, a butane, ethylene, and acetylene, is passed on the graphite powder heated more than the thermal decomposition temperature,



リッド炭素粒子を得る方法も取
ることができる。

there is also a method of forming a pyrolytic
carbon in the graphite grain surface.

Such an approach is called chemical vapor
deposition (CVD).

However, the method of obtaining a hybrid
carbon particle by the chemical gaseous-phase
impregnating method (CVI) which can further be
treated to homogeneity to the interior of a
graphite-powder lump can also be taken.

【0018】

非晶性炭素粒子上に結晶性炭素
被膜を形成させる場合として
は、上記した非晶性炭素になり
得る樹脂類粉末に易黒鉛化樹脂
で被覆し、これを黒鉛化温度ま
で焼成すれば良い。

[0018]

As when forming a crystalline carbon coating
film on a non-crystalline carbon particle, it coats
with an easily graphitized resin to the resin
powder which can become said non-crystalline
carbon, and all that is necessary is just to
bake-process this to graphitized temperature.

【0019】

[0019]

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明の
特徴とするところを一層明らか
にする。

[EXAMPLES]

An Example is shown below, the point by which
this invention characterized is clarified further.

【0020】

実施例 1

平均粒径 $15 \mu\text{m}$ の黒鉛粒子
(結晶層間距離: 0.6710 nm , 結晶子の大きさ: 100 nm 以下) をアンモニアを触媒
にして合成したレゾールタイプの
フェノール樹脂溶液 (樹脂固
形分 $25 \text{ wt}\%$ 、メタノール $75 \text{ wt}\%$ 溶液) に浸し、軽く真

[0020]

Example 1

It makes ammonia a catalyst for the graphite
grain (crystal intercalation distance: 0.6710 nm
and size of a microcrystal: 100 nm or less) of
 15 micrometer of mean particle diameters, it
dips in a phenol-resin solution ($25 \text{ wt}\%$ of resin
solid contents, methanol $75 \text{ wt}\%$ solution)
compound resol type, after carrying out the
vacuum degassing lightly, it filtered and the

空脱泡してから口過して過剰のフェノール樹脂溶液を取り除いた。次いで24時間室温にて放置して風乾した後40℃の熱風循環式恒温乾燥機内で24時間予備硬化した。さらに150℃まで100時間かけて温度を上昇させて硬化した。

excess phenol-resin solution was removed.

Subsequently, a precure was carried out for 24 hours in a drying machine after leaving it at room temperature for 24 hours and carrying out hot-air circulation type air drying at 40 degrees-Celsius at a constant temperature.

Furthermore, temperature was raised to 150 degrees-Celsius for over 100 hours, and it was hardened.

【0021】

このようにフェノール樹脂で被覆した黒鉛粒子をアルゴンガス雰囲気下で、室温から700℃まで8時間かけて焼成してハイブリッド化した炭素粒子粉末を得た。これをリチウム電池負極材用充放電測定装置((株)ナガノ製BTS-2004型。)を用い、電解液はエチレンカーボネート系で充放電流密度0.1 mA/cm²の条件下で充放電特性を調べた。

[0021]

Thus, the graphite grain coated with the phenol resin was bake-processed over 8 hours in argon gas atmosphere from room temperature to 700 degrees-Celsius, and the hybrid carbon-particle powder which turned was obtained.

It is a charge-and-discharge measuring device for lithium-cell negative-electrode materials (Nagano BTS-2004 type.) about this.

Electrolyte investigated the charge-and-discharge property on conditions with a charge-and-discharge style density of 0.1 mA/cm² by ethylene carbonate -based using this.

【0022】

実施例2

樹脂固形分50wt% (メタノール50wt%) を使う以外は実施例1と同様に行った。

[0022]

Example 2

It carried out like Example 1 except using 50 wt% (methanol 50 wt%) of resin solid contents.

【0023】

実施例3

実施例1で用いたものと同様の黒鉛粉末を400℃の空気雰囲気

[0023]

Example 3

It carried out like Example 1 except treating the graphite powder similar to what was used in

気下で24時間酸化処理する以外は実施例1と同様にして行った。

Example 1 in 400 degrees-Celsius air atmosphere for 24 hours.

【0024】

実施例4

硬化済みフェノール樹脂粉末をアルゴンガス雰囲気下で、室温から700℃まで8時間かけて焼成した非晶性炭素粉末50wt%と実施例2と同様の黒鉛粉末50wt%を均一に混合して実施例1と同様に充放電を調べた。

[0024]

Example 4

50 wt% of non-crystalline carbon powder and 50 wt% of graphite powders similar to Example 2 which bake-processed hardened phenol-resin powder over 8 hours in argon gas atmosphere from room temperature to 700 degrees-Celsius were mixed uniformly, and the charge and discharge was investigated like Example 1.

【0025】

実施例5

実施例4における非晶性炭素粉末を25wt%、黒鉛粉末75wt%とする以外は実施例4と同様にして行った。

[0025]

Example 5

It carried out like Example 4 except making non-crystalline carbon powder in Example 4 into 25 wt% and 75 wt% of graphite powders.

【0026】

実施例6

実施例4における非晶性炭素粉末を75wt%、黒鉛粉末25wt%とする以外は実施例4と同様にして行った。

[0026]

Example 6

It carried out like Example 4 except making non-crystalline carbon powder in Example 4 into 75 wt% and 25 wt% of graphite powders.

【0027】

実施例7

硬化済みフェノール樹脂粉末50wt%および実施例2の黒鉛粉末50wt%を均一に混合し、アルゴンガス雰囲気下で、室温から700℃まで8時間か

[0027]

Example 7

50 wt% of hardened phenol-resin powder and 50 wt% of graphite powders of Example 2 are mixed uniformly, in argon gas atmosphere, it bake-processed over 8 hours from room temperature to 700 degrees-Celsius, and the

けて焼成して実施例 1 と同様に
充放電を測定した。

charge and discharge was measured like
Example 1.

【0028】

実施例 8

硬化済みフェノール樹脂粉末 7
5 wt % および実施例 2 の黒鉛
粉末 25 wt % とする以外は実
施例 7 と同様にして行った。

[0028]

Example 8

It carried out like Example 7 except considering
as 75 wt% of hardened phenol-resin powder,
and 25 wt% of graphite powders of Example 2.

【0029】

実施例 9

硬化済みフェノール樹脂粉末 2
5 wt % および実施例 2 の黒鉛
粉末 75 wt % とする以外は実
施例 7 と同様にして行った。

[0029]

Example 9

It carried out like Example 7 except considering
as 25 wt% of hardened phenol-resin powder,
and 75 wt% of graphite powders of Example 2.

【0030】

実施例 10

実施例 2 と同様の黒鉛粉末にブ
ロパンガス 50 vol % および
アルゴンガス 50 vol % にな
るように混合ガスを流し、パル
ス CVI 装置 (フルテック (株)
製 FT-CVI 1200 型) を
用いて 800℃ の温度で 100
0 パルスになるまでパルス処理
を行ってハイブリッド化した炭
素粉末を得て実施例 1 と同様に
充放電を測定した。

[0030]

Example 10

Mixed gas is passed so that it may become
propane-gas 50 vol% and argon gas 50 vol% to
the graphite powder similar to Example 2, the
pulse was treated, the hybrid carbon powder
which turned was obtained, and the charge and
discharge was measured like Example 1 until it
became 1000 pulses at 800 degrees-Celsius
temperature using the pulse CVI apparatus
(FT-CVI 1200 type made from Full Tech).

【0031】

実施例 11

3、5 ジメチルフェノール 1 モ
ルに対し、ホルマリン 1.5 モ
ルおよびアンモニア 0.002

[0031]

Example 11

As opposed to 1 mol of 3,5 dimethylphenols, in
methanol solution (25 wt% of resin solid
contents, and methanol 75 wt%) of a resol

w t %から合成したレゾールタイプの3、5ジメチルフェノール樹脂のメタノール溶液（樹脂固形分25 w t %、メタノール75 w t %）中に200メッシュパス硬化済みフェノール樹脂粉末を入れ、よくかき混ぜた後、軽く真空脱泡して硬化済みフェノール樹脂粉末表面上に3、5ジメチルフェノール樹脂を被覆した。次にこれをろ過し、過剰の3、5ジメチルフェノール樹脂溶液を取り除いた後3、5ジメチルフェノール樹脂を被覆した硬化済みフェノール樹脂粉末を室温にて24時間風乾した。さらに40℃の熱風循環式恒温乾燥機内で24時間予備硬化した後150℃まで10時間かけて温度を上昇させて硬化済みフェノール樹脂粉末表面の3、5ジメチルフェノール樹脂硬化させた。これをアルゴンガス雰囲気下で12時間かけて1200℃まで温度を上昇させて炭素化した。さらに超高温炉にてアルゴンガス雰囲気下で室温から2500℃まで10時間で上昇させ、この温度で1時間保持した。このような黒鉛化処理を行って難黒鉛化炭素粉末表面に易黒鉛化炭素被膜を形成させたハイブリッド化した炭素粉末を得て実施例1と同様に充放電を測定した。

type 3,5 dimethylphenol resin that was compounded from 1.5 mol of formalin and 0.002 wt% of ammonia, adding hardened 200 mesh-passed phenol-resin powder, after often stirring, the vacuum degassing was carried out lightly and 3 and 5 dimethylphenol resin were coated on the hardened phenol-resin powder surface.

Next, this is filtered, after removing excess 3 and 5 dimethylphenol (resin) solution, the air drying of the hardened phenol-resin powder which coated 3 and 5 dimethylphenol resin was carried out at room temperature for 24 hours.

Furthermore, in a 40 degrees-Celsius hot-air circulation type drying machine at a constant temperature, after carrying out a precure for 24 hours, raising temperature over 10 hours to 150 degrees-Celsius, of the hardened phenol-resin powder surface 3, 5 dimethylphenol resin hardening was carried out.

Over 12 hours, to 1200 degrees-Celsius, temperature was raised and this was carbonized in argon gas atmosphere.

It is made to further raise from room temperature to 2500 degrees-Celsius in argon gas atmosphere by the ultra-high temperature furnace in 10 hours.

It was maintained at this temperature for 1 hour. Performing such graphitized treatment

Obtaining the hybrid carbon powder which turned in which the easily graphitized carbon coating film was formed on the difficulty graphitized-carbon powder surface, the charge and discharge was measured like Example 1.

【0032】

比較例 1

実施例 1 で用いたと同様の黒鉛粉末を何も処理せずに実施例 1 と同様に充放電を測定した。

[0032]

Comparative Example 1

The charge and discharge was measured like Example 1, without treating any similar graphite powders with having used in Example 1.

【0033】

比較例 2

硬化済みフェノール樹脂粉末をアルゴンガス雰囲気下で、室温から 700℃まで 8 時間かけて焼成した非晶性炭素粉末を実施例 1 と同様に充放電を測定した。

[0033]

Comparative Example 2

The charge and discharge was measured for the non-crystalline carbon powder which bake-processed hardened phenol-resin powder over 8 hours in argon gas atmosphere from room temperature to 700 degrees-Celsius like Example 1.

【0034】

[0034]

【表 1】

[TABLE 1]

	充電容量 (mAh/g)		放電容量 (mAh/g)		可逆効率 (%)	
	サイクル		サイクル		サイクル	
	1	5	1	5	1	5
実施例 1	440	379	369	365	83.9	96.3
実施例 2	445	380	375	375	84.3	98.7
実施例 3	650	430	420	413	64.6	96.0
実施例 4	765	500	430	426	56.2	86.2
実施例 5	653	435	428	426	65.6	97.9
実施例 6	951	653	513	462	53.9	70.7
実施例 7	852	523	496	482	58.2	92.2
実施例 8	973	627	521	479	53.5	76.4
実施例 9	892	480	429	424	48.1	88.3
実施例 10	524	518	489	486	93.3	93.8
実施例 11	449	440	435	436	96.9	99.1
比較例 1	425	361	360	348	84.7	96.4
比較例 2	717	250	284	246	41.0	98.4

Row (left to right):

Charging capacity (mAh/g) cycle,

Discharge capacity (mAh/g) cycle,

Reversible efficiency (%) cycle,

Column (top to bottom):

Example 1, Example 2, Example 3, Example 4, Example 5, Example 6, Example 7, Example 8, Example 9, Example 10, Example 11, Comparative Example 1, Comparative Example 2

【 0 0 3 5 】

[0035]

【発明の効果】

本発明によるリチウムイオン二次電池用負極材は、サイクル特性に優れているが、放電容量に劣る黒鉛粒子および放電容量は大きいサイクル特性に劣る非晶製炭素粒子の欠点を補完するものである。

[ADVANTAGE of the Invention]

The negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries by this invention is excellent in the cycle property. However, although the graphite grain and discharge capacity inferior to a discharge capacity are large, they complement the fault of the carbon particle made from a non-crystalline inferior to a cycle property.

【 0 0 3 6 】

[0036]

本発明による結晶性炭素と非晶性炭素のハイブリッド炭素材料は、黒鉛粒子上に非晶性炭素薄膜の形成、および／または非晶性炭素粒子上に黒鉛層を少なくとも一層形成させること、および／または黒鉛粒子と非晶性炭素粒子を均一混合する3法から成る。これら3法の何れも、結晶性炭素である黒鉛粒子のみからなるリチウムイオン二次電池用負極材よりも放電容量を大きく

According to this invention, a crystalline carbon and non-crystalline carbon hybrid carbon material, formation of a non-crystalline carbon thin film is carried out on a graphite grain, and formation of at least 1 layer on a non-crystalline carbon particle graphite layer is carried out, and/or, it consists of 3 method which carries out uniform mixing of a graphite grain and the non-crystalline carbon particle.

The discharge capacity was able to be made larger than the negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which these 3

くすることが可能となった。同時にポリアセンのような非晶質系炭素のみからなるリチウムイオン二次電池用負極材よりもサイクル特性に優れ、充放電効率を高めることが可能となった。

method any ones become only from the graphite grain which is a crystalline carbon. It is excellent in a cycle property rather than the negative-electrode material for rechargeable lithium-ion batteries which is simultaneously made only of an amorphous -based carbon like a poly acene, charge-and-discharge efficiency were able to be raised.

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)